

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158541

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 9 C 3/06

C 0 9 C 3/06

C 0 8 K 9/02

C 0 8 K 9/02

C 0 9 C 1/40

C 0 9 C 1/40

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

7/12

7/12

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-316177

(22) 出願日

平成 8 年(1996)11月27日

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 才田 淳治

千葉県市川市高谷新町 7 番 1 号 日新製鋼

株式会社技術研究所内

(72) 発明者 杉田 修一

千葉県市川市高谷新町 7 番 1 号 日新製鋼

株式会社技術研究所内

(72) 発明者 田中 庸介

千葉県市川市高谷新町 7 番 1 号 日新製鋼

株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐候性、光輝性に優れたダークシルバー色メタリック顔料

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、光輝性に優れ、色調を調整できるダークシルバー色メタリック顔料を得る。

【解決手段】 このダークシルバー色メタリック顔料は、5～30重量%のSn及び0.5～10重量%のAl、Cr、Ni、Ti、Mgの1種又は2種以上を含む銀合金が物理蒸着法でガラスフレック、マイカ等の粉粒状基材表面に被覆されている。

【効果】 微細組織をもつ被覆層が形成されるため、耐候性が改善される。色調は、合金成分の含有量に応じて広範囲に調整できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.5～30重量%のSnと0.5～10重量%のAl, Cr, Ni, Ti, Mgの1種又は2種以上とを含む銀合金が物理蒸着法で粉粒状顔料基材の表面に被覆されている耐候性、光輝性に優れたダークシルバー色メタリック顔料。

【請求項2】 ガラスフレーク又はマイカを顔料基材として使用する請求項1記載の耐候性、光輝性に優れたダークシルバー色メタリック顔料。

【請求項3】 銀合金が粉末スパッタリング法で顔料基材の表面に被覆されている請求項1記載の耐候性、光輝性に優れたダークシルバー色メタリック顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料や樹脂組成物に配合され、塗膜や樹脂成形物の表面にダークシルバー色メタリック感を付与するのに適した顔料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】樹脂組成物や塗料に配合されるシルバー色メタリック顔料は、アルミ粉末に圧延等でフレーク状に加工したもの、アルミ薄帯を打抜き加工したもの、ガラス粉末に銀を無電解めっきでコーティングしたもの等がある。アルミ粉末の圧延やアルミ薄帯の打抜き加工により得られた顔料は、フレーク粉末表面の平滑度が悪く、光輝性に劣る。また、材質がアルミを主体とする金属又は合金に限られていることから、用途の展開にも制約が加わる。ガラス粉末に銀をコーティングしたものは、無電解めっきの際に不めっき等に起因する色ムラや光沢ムラが発生し、品質が劣化し易い上に耐候性も十分でない。更には、コーティング可能なめっき種も制約されており、製造時に廃液処理にもコストがかかる。また、これらの顔料は、基本的にシルバー色を呈しており、意匠性に問題がある。この点、光輝感があり、しかも落ち着いた色調であるダークシルバー色を呈する顔料は、従来法で製造することが困難であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、真空蒸着、スパッタリング等の物理蒸着法は、コーティング可能な合金系を高自由度で選択でき、各種色調を呈するメタリック顔料が製造される。しかし、コーティングの際に融点や蒸気圧の差によって皮膜組成が変化し、或いは蒸気圧の高い金属元素が皮膜から再蒸発することがある。金属元素の再蒸発は、塗料焼付け時や樹脂成形時の高温雰囲気でも生じる。その結果、色調が変化したり、光輝性が劣化する虞れがある。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、Al, Cr, Ni, Ti, Mgの1種又は2種以上を含むAg-Sn合金を物理蒸着法で顔料基材をコーティングすることにより、耐候性や光輝性を改善したダークシルバー色メタリック顔料を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のダークシルバー色メタリック顔料は、その目的を達成するため、0.5～30重量%のSnと0.5～10重量%のAl, Cr, Ni, Ti, Mgの1種又は2種以上とを含む銀合金が物理蒸着法で粉粒状顔料基材の表面に被覆されていることを特徴とする。顔料基材としては、ガラスフレーク又はマイカが使用され、たとえば粉末スパッタリング法で銀合金が被覆される。

## 【0005】

【実施の形態】基材としてガラスフレークやマイカを使用するとき、高い光輝性をもつ顔料が得られる。この基材に粉末スパッタリング、真空蒸着等の物理蒸着法で銀合金をコーティングすると、急冷効果により微細化された組織をもつ被覆層が形成される。特に粉末スパッタリングしたものでは、真空蒸着に比較して高いエネルギーをもつ粒子が基板上で急速に冷却される結果、組織がより微細化される。また、一般に合金成分の蒸着も容易である。被覆層となる銀合金は、落ち着いた感触を与えるダークシルバー色を得るために5～30重量%のSnを含んでいる。Sn含有量が0.5重量%に満たないと、銀白色が強くなる。逆に30重量%を超えるSn含有量では、白色度が少なくなる結果、暗黒色になり、メタリック感が乏しくなる。

【0006】また、耐候性を改善するために0.5重量%以上のAl, Cr, Ni, Ti, Mgの1種又は2種以上を含んでいる。これら元素は、Snと共に表面に透明又は白色の極薄い強固で安定な酸化物皮膜を形成し、耐候性を向上させる。しかし、Al, Cr, Ni, Ti, Mgの合計含有量が10重量%を超えると、銀特有の明度が失われ、ダークシルバー色のメタリック感をもつ表面が得られない。なかでも、Alを合金成分とするものでは、Al含有量に応じて色調を広範囲に調節することができる。ガラスフレーク、マイカ等の基材に銀合金をコーティングする手段としては、本発明者等が開発した粉末スパッタリング法が採用される。この種の粉末スパッタリング装置には、回転ドラムに粉末を投入し、回転ドラムの回転によって流動化させた粉末粒子をスパッタリングする装置（特開平2-153068号公報）、繰り返される粉末の落下流に金属をスパッタリングする装置（特開昭62-250172号公報）等がある。

【0007】粉末スパッタリング装置は、たとえば設備構成を図1に示すように、回転ドラム1を2本のロール2で支持し、一方のロール2をモータ3で回転させる。回転ドラム1の内部には、2個のスパッタリング源4が配置されており、投入した粉粒状の顔料基材5がスパッタリングされる。スパッタリング源4としては、目標組成に調整した銀合金、銀板と合金成分単独の板材とを所定面積比率で組み合わせた複合電極、所定量の合金成分を埋め込んだ銀板等が使用される。

【0008】回転ドラム1の上方には、外周に加熱コイル6を備えた減圧処理室7が配置されており、減圧処理室7の底部がバルブ8を備えた供給管9を介して回転ドラム1に接続されている。供給管9は、バルブ8より下側の部分でArガス導入管10が内部に挿入された二重管構造になっており、側面から回転ドラム1の内部に挿入され、先端が回転ドラム1の底部に延びている。また、バルブ8より下側で供給管9に分岐管11が取り付けられており、分岐管11の先端が流体ジェットミル12に接続されている。流体ジェットミル12の出側は、循環管13を経て減圧処理室7の上部に接続されている。分岐管11、循環管13にバルブ14、15が挿入されており、循環管13には固気分離装置16が接続されている。

【0009】回転ドラム1内でスパッタリングにより金属被覆された顔料基材5は、分岐管11、循環管13から減圧処理室7に送られ、所定厚みの被覆が形成されるまでスパッタリング処理に繰返し供された後、固気分離装置16で回収される。銀合金皮膜は、メタリック感を呈し、高い明度を示すためには0.05~5 $\mu$ mの膜厚で形成することが好ましい。皮膜厚みが0.05 $\mu$ m未満では、メタリック感が少なくなり、明度が大きく低下する。逆に5 $\mu$ mを超える皮膜厚みでは、コストが上昇するばかりでなく、皮膜剥離等の欠陥が発生し易くなる。

#### 【0010】

##### 【実施例】

実施例1：平均粒径100 $\mu$ mのガラス粉末、ガラスフレック及び平均粒径1 $\mu$ mのマイカに真空蒸着法及びスパッタリング法でAg-10重量%SnにAl、Cu、Ni、Ti、Mgを添加した合金をコーティングした。真空蒸着では、コーティング組成の合金を1 $\times 10^{-5}$ トールの雰囲気下で1200~1400 $^{\circ}$ Cに保持した。スパッタリング法では、各組成の合金ターゲットを使用し、出力700W、Ar分圧1 $\times 10^{-3}$ トールの条件でスパッタリングした。コーティングされた粉末を顔料として透明アクリル樹脂に10重量%添加し、試験紙にコーティングした。コーティングされた試験紙について、JIS Z8741に規定されている方法により表面光沢度で光輝性を評価し、JIS Z8729に規定されている方法によりL値で明度を評価した。また、比較のため、添加元素がない顔料をコーティングした試験紙及び本発明で規定した金属以外の元素を添加した顔料をコーティングした試験紙についても、同様に表面光沢度及びL値を測定した。

【0011】ガラス粉末をコーティングした顔料についての測定結果を図2に、ガラスフレックをコーティングした顔料についての測定結果を図3に、マイカをコーティングした顔料についての測定結果を図4にそれぞれ示す。図2~4にみられるように、本発明で規定した範囲

でAl、Cr、Ni、Ti、Mgを添加したAg-Sn合金をコーティングしたものでは、基材がガラス粉末、ガラスフレック、マイカの何れであっても、またコーティング法が真空蒸着又はスパッタリングの何れであっても、添加元素を加えない場合及び本発明で規定したもの以外の添加元素を加えた場合に比較して、光沢度が向上していることが判る。なかでも、Alを添加した顔料は、高い光沢度を示していた。また、高い光輝性を得るためには原料粉末としてガラスフレック及びマイカが適しており、製造方法としてはスパッタリング法が適していた。なお、添加元素の含有量が本発明で規定した範囲を外れると、光沢度が良好であるものの、明度が低下していた。

【0012】実施例2：平均粒径100 $\mu$ mのガラスフレックに実施例1と同じスパッタリング条件でAl、Cr、Ni、Ti、Mgを添加したAg-Sn合金をコーティングし、Sn含有量を0~40重量%の範囲で変化した顔料を調製した。得られた各顔料を10重量%の割合で添加した透明アクリル樹脂を試験紙に塗布したのについて、サンシャインウェザーメータを用いて200時間処理した場合の耐候性を調査した。耐候性は、JIS Z8729で規定されているように試験時間0の標準品との色差 $\Delta E$ で評価した。また、比較のため添加元素がない場合及び本発明で規定したもの以外の元素を添加したものについても、同様に色差 $\Delta E$ を測定した。測定結果を示す図5にみられるように、本発明に従ったメタリック顔料は、添加元素のない顔料や本発明で規定したもの以外の元素を添加した顔料に比較して、耐候性が向上していることが判る。

【0013】実施例3：平均粒径100 $\mu$ mのガラスフレックに実施例1と同じスパッタリング条件でAl、Cr、Ni、Ti、Mgを添加したAg-10重量%Sn合金をコーティングし、添加元素の量を変化させた顔料を調製した。得られた各顔料を10重量%の割合で添加した透明アクリル樹脂を試験紙に塗布したのについて、サンシャインウェザーメータを用いて200時間処理した場合の耐候性を実施例2と同様に調査した。比較のため、添加元素がない場合及び本発明で規定したもの以外の元素を添加したものについても、同様に色差 $\Delta E$ を測定した。測定結果を示す図6にみられるように、本発明に従ったメタリック顔料は、添加元素のない顔料や本発明で規定したもの以外の元素を添加した顔料に比較して、耐候性が向上していることが判る。

#### 【0014】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のダークシルバー色メタリック顔料は、ガラスフレック、マイカ等の粉粒状顔料基材にSn及びAl、Cr、Ni、Ti、Mgの1種又は2種以上を含む銀合金を物理蒸着法でコーティングしているため、銀単独を基材にコーティングした顔料に比較して変色が防止され、耐候性及び光

輝性に優れたダークシルバー色のメタリック感に富む表面をもつ塗膜や樹脂成形品が得られる。しかも、ダークシルバー色の色調を合金成分の含有量により広範囲に調節できるため、意匠性が要求される各種用途に使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で採用される粉末スパッタリング装置の一例

【図2】 ガラス粉末に真空蒸着及びスパッタリング法でコーティングした顔料の光沢度及び明度（L値）

【図3】 ガラスフレークに真空蒸着及びスパッタリング法でコーティングした顔料の光沢度及び明度（L値）

【図4】 マイカに真空蒸着及びスパッタリング法でコ

ーティングした顔料の光沢度及び明度（L値）

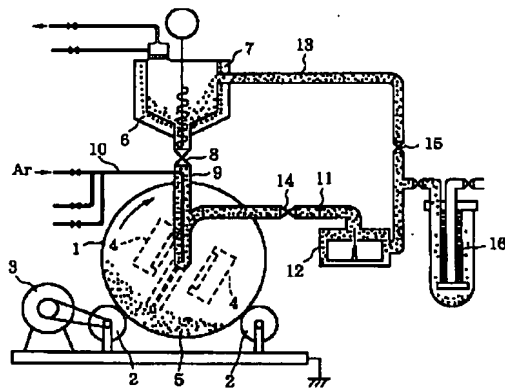
【図5】 Sn含有量が耐候性に及ぼす影響

【図6】 Al, Cr, Ni, Ti, Mgの含有量が耐候性に及ぼす影響

【符号の説明】

- 1：回転ドラム 2：ロール 3：モータ 4：スパッタリング源  
5：樹脂粒子原料 6：加熱コイル 7：減圧処理室 8：バルブ  
9：供給管 10：Arガス導入管 11：分岐管  
12：流体ジェットミル 13：循環管 14, 15：バルブ 16：固気分離装置

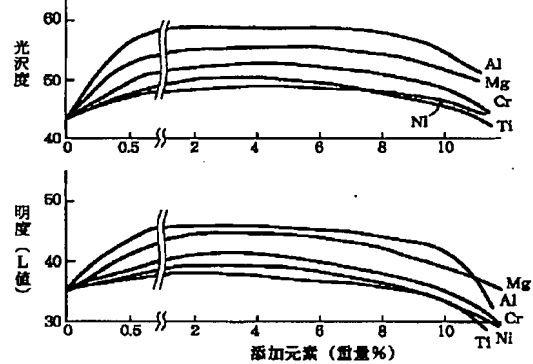
【図1】



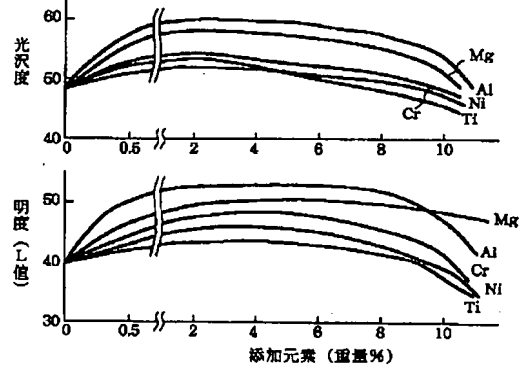
【図2】

【ガラス粉末】

(1) 真空蒸着



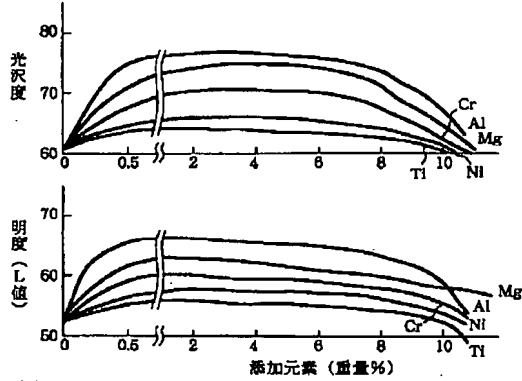
(2) スパッタリング



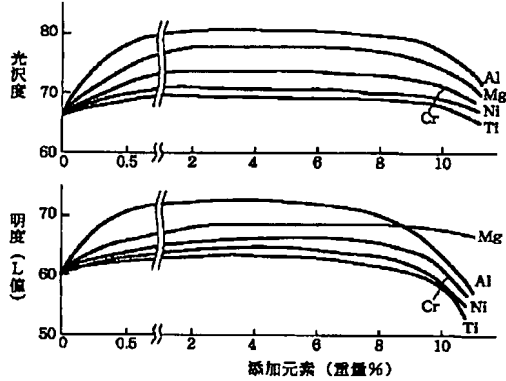
【図3】

【ガラスフレーク】

(1) 真空蒸着



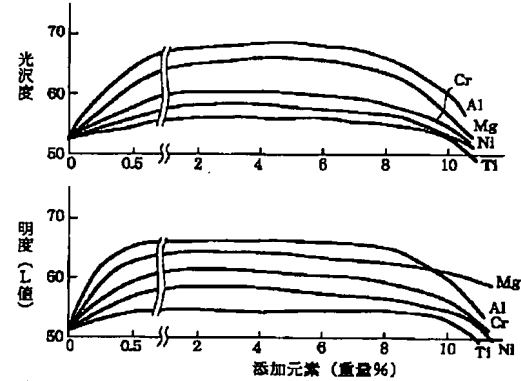
(2) スパッタリング



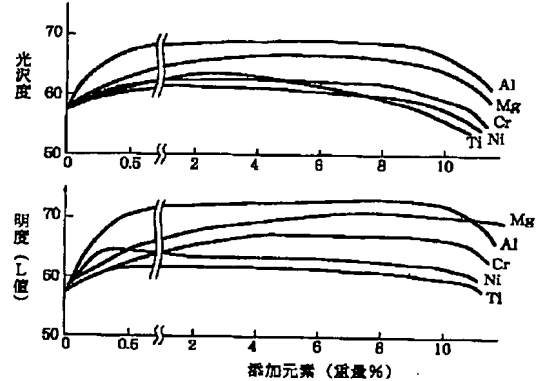
【図4】

【マイカ】

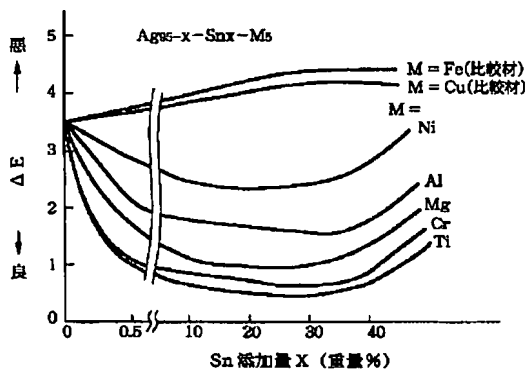
(1) 真空蒸着



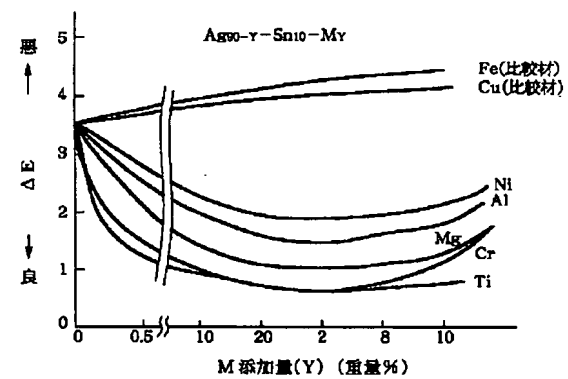
(2) スパッタリング



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C23C 14/00

14/14

識別記号

FI

C23C 14/00

14/14

A

Z

(72) 発明者 竹島 鋭機  
千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼  
株式会社技術研究所内

(72) 発明者 城倉 貴史  
千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼  
株式会社技術研究所内

(72) 発明者 川野辺 啓之  
千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼  
株式会社技術研究所内